

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-313028

(43)Date of publication of application : 10.11.2005

(51)Int.Cl.

B01J 23/63

B01D 53/94

B01J 37/03

F01N 3/10

(21)Application number : 2004-131612

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 27.04.2004

(72)Inventor : MIURA MASAhide

(54) EXHAUST GAS CLEANING CATALYST AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an exhaust gas cleaning catalyst and its manufacturing method.

SOLUTION: This exhaust gas cleaning catalyst is manufactured by depositing rhodium 3 on a metal oxide particle. The metal oxide particle is composed of a core part 1 containing comparatively much ceria and a hull part 2 containing comparatively much zirconia.

Σ1



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

An exhaust gas cleaning catalyst which is an exhaust gas cleaning catalyst with which a metallic oxide particle comes to support rhodium, and has the central part where said metallic oxide particle includes comparatively many Seria, and an outer skin part containing comparatively many zirconia.

[Claim 2]

The exhaust gas cleaning catalyst according to claim 1 which said central part and said outer skin part become from two or more primary particles, respectively.

[Claim 3]

The exhaust gas cleaning catalyst according to claim 1 or 2 whose molar fraction of cerium is 35-mol% - 50-mol% based on the total number of mols of cerium in said metallic oxide particle, and a zirconium.

[Claim 4]

The exhaust gas cleaning catalyst according to any one of claims 1 to 3 whose molar fraction of cerium and a zirconium is at least 85-mol% in total based on the total number of mols of metal in said metallic oxide particle.

[Claim 5]

The exhaust gas cleaning catalyst according to any one of claims 1 to 4 in which said metallic oxide particle has the mean particle diameter below 10 micrometers.

[Claim 6]

The exhaust gas cleaning catalyst according to any one of claims 1 to 5 by which at least one sort of elements chosen as said central part including comparatively many Seria from a group which consists of alkaline-earth metals and rare earth are added.

[Claim 7]

The exhaust gas cleaning catalyst according to any one of claims 1 to 6 by which at least one sort of elements chosen from a group which becomes said outer skin part containing comparatively many zirconia from alkaline-earth metals and rare earth are added.

[Claim 8]

Sol which contains at least a colloidal particle of Seria and a colloidal particle of zirconia which have an isoelectric point different, respectively is provided,

pH of said sol is brought close to an isoelectric point of a colloidal particle of said Seria rather than an isoelectric point of a colloidal particle of said zirconia, and a colloidal particle of said Seria is made to condense.

pH of said sol is brought close to an isoelectric point of a colloidal particle of said zirconia rather than an isoelectric point of a colloidal particle of said Seria, and the circumference of a colloidal particle of said condensed Seria is made to condense a colloidal particle of said zirconia.

drying and calcinating an obtained aggregate and obtaining a metallic oxide particle which has the central part including comparatively many Seria and an outer skin part containing comparatively many zirconia -- and

Said obtained metallic oxide particle is made to support rhodium,

*****, a manufacturing method of an exhaust gas cleaning catalyst.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention]

[0001]

This invention relates to an exhaust gas cleaning catalyst and a manufacturing method for the same.

[Background of the Invention]

[0002]

Although nitrogen oxides (NO_x), carbon monoxide (CO), hydrocarbon (HC), etc. are contained in the exhaust gas from internal-combustion engines, such as an automobile engine, these substances are removable according to the exhaust gas cleaning catalyst which can return NO_x , while oxidizing CO and HC. As a typical thing of an exhaust gas cleaning catalyst, the three way component catalyst etc. which made porous metal oxide carriers, such as gamma-alumina, support the precious metals, such as platinum (Pt), rhodium (Rh), and palladium (Pd), are known.

[0003]

Although this metallic-oxide carrier could be made from various materials, in order to obtain high surface area conventionally, it was common to have used alumina ($\text{aluminum}_2\text{O}_3$). However, in order to promote purification of exhaust gas in recent years using the chemical nature of a carrier, Using it is also proposed without combining other materials with various Seria (CeO_2), zirconia (ZrO_2), titanium (TiO_2), etc., combining alumina.

[0004]

For example, in order to absorb change of the oxygen density in exhaust gas and to heighten the exhaust gas cleaning capacity of a three way component catalyst, When the oxygen density in exhaust gas is high, occlusion of the oxygen is carried out, and using the material which has the oxygen occlusion ability (OSC ability) which emits oxygen when the oxygen density in exhaust gas is low as a carrier for an exhaust gas cleaning catalyst is performed. It is [which has OSC ability] Seria which is typical as a material.

[0005]

In order for oxidation of CO and HC and reduction of NO_x to advance efficiently by operation of a three way component catalyst, It is preferred to absorb change of the oxygen density in exhaust gas, and to maintain the oxygen density near theoretical air fuel ratio, since it is required for the air-fuel ratio of an internal-combustion engine to be theoretical air fuel ratio (SUTOIKI), in order that a three way component catalyst may demonstrate exhaust gas cleaning capacity. According to research in recent years, since compatibility of Seria with the precious metals it not only has OSC ability, but supported on it, especially platinum is strong, it is found out that the grain growth (sintering) of these precious metals can be controlled.

[0006]

Thus, although Seria has desirable character about use by an exhaust gas cleaning catalyst, it may not have the heat resistance needed in this use. Therefore, the method of intercrystallizing Seria and zirconia and improving heat resistance is developed.

[0007]

For example, the exhaust gas cleaning catalyst which made the carrier which comprises an outer skin part which uses as the main ingredients the central part which uses Seria as the main ingredients, and zirconia support the precious metals with the patent documents 1 is indicated. According to the exhaust gas cleaning catalyst of these patent documents 1, it is supposed that OSC ability is provided by the Seria zirconia solid solution of the interface of Seria of the central part and the central part, and an outer skin part, and heat resistance can be provided by the zirconia of an outer skin part.

[0008]

Use of the zirconia as catalyst support particles is known from the former, and if especially a zirconia particle is made to support rhodium, it is known that the capability to generate hydrogen by steam reforming will become large as compared with the case where an alumina particle is made to support rhodium (for example, patent documents 2).

[0009]

[Patent documents 1] JP,2003-277060,A

[Patent documents 2] JP,2002-346386,A

[Description of the Invention]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

[0010]

In this invention, the OSC ability by Seria and the heat resistance by zirconia are combined good, and also the function as a catalyst provides a good exhaust gas cleaning catalyst by operation of the combination of rhodium and zirconia in spite of existence of Seria.

[Means for Solving the Problem]

[0011]

An exhaust gas cleaning catalyst of this invention is an exhaust gas cleaning catalyst with which a metallic oxide particle comes to support rhodium, it has the central part where a metallic oxide particle includes comparatively many Seria, and an outer skin part containing comparatively many zirconia, and especially the central part and an outer skin part consist of two or more primary particles, respectively.

[0012]

According to the exhaust gas cleaning catalyst of this invention, a metallic oxide particle which has the central part including comparatively many Seria and an outer skin part containing comparatively many zirconia can attain OSC ability by Seria of the central part, and high heat resistance by zirconia of an outer skin part. Combination of zirconia of an outer skin part and rhodium supported there can attain an outstanding catalysis.

[0013]

Expression "it contains comparatively mostly" used about a metallic oxide which the central part and an outer skin part contain is used about a molar fraction based on the total number of mols of metal in each of the central part and an outer skin part. Therefore, for example, "the central part including comparatively many Seria" means that a molar fraction of cerium (Ce) which constitutes Seria in the central part is higher than a molar fraction of cerium in an outer skin part.

[0014]

In one mode of an exhaust gas cleaning catalyst of this invention, a molar fraction of cerium is 35-mol% - 50-mol%, especially 45-mol% - 48-mol% based on the total number of mols of cerium in a metallic oxide particle, and a zirconium.

[0015]

moreover – being based on the total number of mols of metal in a metallic oxide particle in one mode of everything but an exhaust gas cleaning catalyst of this invention – a molar fraction of cerium and a zirconium – the sum total – at least 85-mol% – especially – at least 90-mol% – it may be at least 95-mol% more nearly especially

[0016]

According to these, OSC ability by Seria of the central part and high heat resistance by zirconia of an outer skin part can be attained good.

[0017]

In one mode of everything but an exhaust gas cleaning catalyst of this invention, a metallic oxide particle has the mean particle diameter below less than 10 micrometers, less than 5 micrometers, less than 1 micrometer, less than 500 nm, less than 200 nm, less than 100 nm, or 50 nm.

[0018]

In one mode of everything but an exhaust gas cleaning catalyst of this invention, at least one sort of elements chosen as the central part including comparatively many Seria from a group which consists of alkaline-earth metals and rare earth, especially yttrium are added.

[0019]

According to this, heat-resistant improvement in the central part and improvement of OSC ability including comparatively many Seria can be attained.

[0020]

In one mode of everything but an exhaust gas cleaning catalyst of this invention, at least one sort of elements chosen from a group which becomes an outer skin part containing comparatively many zirconia from alkaline-earth metals and rare earth, especially yttrium are added.

[0021]

According to this, the oxygen conductivity of an outer skin part is improved and OSC ability by Seria of the central part can be utilized good. According to this, the heat resistance of an outer skin part is improved.

[0022]

A manufacturing method of an exhaust gas cleaning catalyst of this invention provides sol which contains at least a colloidal particle of Seria and a colloidal particle of zirconia which have an isoelectric point different, respectively, and it pH of; sol, It brings close to an isoelectric point of a colloidal particle of Seria rather than an isoelectric point of a colloidal particle of zirconia, Make a colloidal particle of Seria condense and pH of; sol is brought close to an isoelectric point of a colloidal particle of zirconia rather than an isoelectric point of a colloidal particle of Seria, Make the circumference of a colloidal particle of condensed Seria condense a colloidal particle of zirconia, and an aggregate; Obtained is dried and calcinated, It includes making a metallic oxide particle which obtained a metallic oxide particle which has the central part including comparatively many Seria and an outer skin part containing comparatively many zirconia, and was; Obtained support rhodium.

[0023]

According to a method of this invention, it is an exhaust gas cleaning catalyst with which a metallic oxide particle comes to support rhodium, It has the central part where a metallic oxide particle includes comparatively many Seria, and an outer skin part containing comparatively many zirconia, and an exhaust gas cleaning catalyst which the central part and an outer skin part become from two or more primary particles, respectively can be acquired.

[0024]

The metallic oxide particle obtained here can have the mean particle diameter below comparatively small less than particle diameter, for example, 10 micrometers, less than 5 micrometers, less than 1 micrometer, less than 500 nm, less than 200 nm, less than 100 nm, or 50 nm. For example, when sol actually used as a raw material has the mean particle diameter which is about 5 nm, mean particle diameter of a metallic oxide particle compounded by a method of this invention is made to 50 nm or less. Since such comparatively small particle diameter is accompanied by a comparatively thin outer skin part, although good OSC ability by Seria of the central part is used, it is useful in spite of existence of an outer skin part.

[0025]

Here, terms "colloidal particle" are particles which have the metal combined with a metallic oxide or oxygen currently distributed in a fluid, especially water, and mean what generates a metallic oxide by removing and calcinating carrier fluid. Especially generally this the "colloidal particle" can obtain what is understood 1-1000 nm as what has a diameter of 1-500 nm, for example, has a diameter below less than 100 nm or 50 nm.

[0026]

Here, a term "sol" means a dispersed system which makes carrier fluid which is a fluid come to distribute a colloidal particle, and may be mentioned as a colloidal solution. Although it is common that it is water as for carrier fluid contained in sol, it can also contain organic dispersion media, such as alcohol and an acetylacetone, if needed.

[Best Mode of Carrying Out the Invention]

[0027]

This invention is explained using drawing 1 and 2. Drawing 1 and 2 are the sectional views of the metallic oxide particle of this invention here, respectively.

[0028]

As shown by this drawing 1, the exhaust gas cleaning catalyst of this invention has the central part 1 including comparatively many Seria and the outer skin part 2 containing comparatively many zirconia, and this outer skin part 2 comes to support the rhodium 3. Here, the central part 1 and the outer skin part 2 may consist of two or more primary particles (1a, 2a), respectively, as drawing 2 shows.

[0029]

This metallic oxide particle can have the mean particle diameter below less than 10 micrometers, less than 5 micrometers, less than 1 micrometer, less than 500 nm, less than 200 nm, less than 100 nm, or 50 nm, for example.

[0030]

The boundary between the central part 1 and the outer skin part 2 may not necessarily be clear, and the presentation may appear as a portion which is changing gradually. The boundary parts of the central part 1 and the outer skin part 2 may be a mixture of Seria and zirconia, especially a solid solution. Although it is shown by drawing 1 that the outer skin part 2 is continuation, this may be discontinuous as shown in drawing 2.

[0031]

When the central part and an outer skin part consist of two or more primary particles, respectively, these primary particles may correspond to the colloidal particle in the sol, when forming the metallic oxide particle of this invention from sol, and may not have having a clear boundary between each primary particle, either.

[0032]

The outer skin part or the central part of a metallic oxide particle of this invention can contain the metal chosen from the group which consists of metal, for example, alkaline-earth metals, and rare earth elements other than cerium (Ce) and a zirconium (Zr), especially yttrium (Y). The metallic oxide containing these alkaline-earth metals and a rare earth element, especially yttrium has the tendency to provide the heat resistance excellent in zirconia, Seria, and/or the Seria zirconia solid solution.

[0033]

It can carry out the coat of the exhaust gas cleaning catalyst of this invention to a monolith carrier, for example, a ceramic honeycomb, and itself can not only be fabricated and used for it, but can use it for it.

[0034]

Although the exhaust gas cleaning catalyst of this invention can be manufactured by arbitrary methods, it can manufacture especially by the method of this invention.

[0035]

Below, each process of the method of this this invention is explained.

[0036]

[Offer of mixed sol]

In the method of this this invention, the sol which contains at least the colloidal particle of Seria and the colloidal particle of zirconia which have an isoelectric point different, respectively first is provided.

[0037]

As concrete sol, the substance which was able to obtain a metaled alkoxide, acetylacetonato, acetate, a nitrate, etc. by hydrolyzing and condensing can be mentioned. zirconia -- sol and ceria -- sol like sol is a publicly known material, and can also obtain what is marketed.

[0038]

The sol of the metallic oxide currently generally sold has an isoelectric point of the colloidal particle to contain, and pH which separated, the colloidal particle contained by it repels it electrostatically mutually, and he is trying to prevent condensation. That is, in the sol containing the colloidal particle which has an isoelectric point in the alkali side, it is stabilizing by making sol into acidity (acid stabilization sol). In the sol containing the colloidal particle which has an isoelectric point in the acidity side, it is stabilizing by making sol into alkalinity (alkali stabilization sol).

[0039]

The isoelectric point of this colloidal particle is not limited by the material like the oxide which constitutes particles itself, and can be arbitrarily set up here by the surface treatment of a colloidal particle, especially the surface treatment of the colloidal particle by an organic compound. Therefore, the colloidal particle of Seria used by the method of this invention and zirconia can be arbitrarily chosen so that it may have pH suitable for the method of this invention. Therefore, for example, pH of the isoelectric point of these colloidal particles can choose four or more three or more as separated five especially more nearly especially or more.

[0040]

Although the isoelectric point of a required colloidal particle can be obtained by arbitrary methods about operation of the method of this invention, it can measure, for example with electrophoresis light scattering measurement.

[0041]

The sol containing at least two kinds of colloidal particles which can be used by the method of this invention can be obtained by mixing especially different sol, although it can obtain by arbitrary methods. The mixture ratio of these colloidal particles can be arbitrarily determined depending on the character of the metallic oxide particle considered as a request.

[0042]

Alkaline-earth metals with preferred making it contain in a metallic oxide particle and an element like rare earth can be contained in metal salt not only as a colloidal particle, and can make sol contain them also as a nitrate in the method of this invention.

[0043]

[Condensation of the 1st colloidal particle]

pH of sol is brought close to the isoelectric point of the colloidal particle of Seria rather than the isoelectric point of the colloidal particle of zirconia, and the colloidal particle of Seria is made to condense in the method of this this invention

next.

[0044]

As mentioned above, the sol of the metallic oxide currently generally sold has an isoelectric point of the colloidal particle to contain, and pH which separated, and a colloidal particle repels it electrostatically mutually and he is trying for it to prevent condensation.

[0045]

Therefore, in the sol containing the colloidal particle of Seria, and the colloidal particle of zirconia, pH of sol like [in the method of this invention] to near the isoelectric point of the colloidal particle of Seria, For example, the isoelectric point**1.0 and rebounding electric [between particles] when it is made to change even more nearly especially within the limits of the isoelectric point**0.5 in which the F-potential of the colloidal particle of this Seria becomes small become small, and condensation of the colloidal particle of Seria is promoted by it. Here, since pH of sol is comparatively separated from the isoelectric point of the colloidal particle of zirconia, the colloidal particle of zirconia has comparatively large F-potential, therefore condensation of the colloidal particle of zirconia is controlled.

[0046]

If pH of sol is fluctuated so that the isoelectric point of the colloidal particle which you are going to make it condense may be passed when making a colloidal particle condense, When pH of sol passes this isoelectric point, the F-potential of this colloidal particle becomes zero, therefore condensation of this colloidal particle can be ensured.

[0047]

Regulation of pH of sol can be performed by adding arbitrary acid or alkali. For example, as acid, mineral acid, for example, nitric acid, chloride, etc. can be used, and an ammonia solution, sodium hydroxide, etc. can be used as alkali. Regulation of pH of sol can also be attained by only mixing two or more sorts of sol.

[0048]

The regulation of pH of this sol can add and attain acid or alkali to sol, measuring pH of sol with a pH meter. This measures the quantity of acid required for pH regulation, or alkali using the sol sampled beforehand, determines the quantity of the acid needed based on it for the whole sol, or alkali, and can attain it also by adding to the whole sol.

[0049]

[Condensation of the 2nd colloidal particle]

Next, pH of sol is brought close to the isoelectric point of the colloidal particle of zirconia rather than the isoelectric point of the colloidal particle of Seria, and the circumference of the colloidal particle of condensed Seria is made to condense the colloidal particle of zirconia in the method of this this invention.

[0050]

Thus, if pH of the sol containing the colloidal particle of condensed Seria is fluctuated to near the isoelectric point of the colloidal particle of zirconia, Shortly, the F-potential of the colloidal particle of zirconia becomes small, electric rebounding between particles becomes small, and condensation of the colloidal particle of zirconia is promoted by it. Here, since pH of sol is comparatively separated from the isoelectric point of the colloidal particle of Seria, condensation of the colloidal particle of Seria is controlled and the colloidal particle of zirconia deposits on the circumference of the colloidal particle of Seria.

[0051]

About regulation of pH of sol, it is the same as that of the case of condensation of above-mentioned Seria.

[0052]

[Desiccation and calcination of an aggregate]

Thus, by drying and calcinating the floc obtained, the metallic oxide particle which has the central part including comparatively many Seria and an outer skin part containing comparatively many zirconia, and the central part and an outer skin part become from two or more primary particles, respectively can be obtained.

[0053]

Removal and desiccation of carrier fluid from sol can be performed at arbitrary methods and arbitrary temperature. This puts sol into 120 ** oven, and can attain it. Thus, the raw material which was able to obtain carrier fluid from sol by removing and drying can be calcinated, and a metallic oxide particle can be obtained. This calcination can be performed at the temperature generally used in metallic-oxide composition, for example, the temperature of 500-1100 **.

[0054]

[Support of rhodium]

The obtained metallic oxide particle is made to support rhodium with the method of this this invention at the end.

[0055]

Support of rhodium to a metallic oxide particle can be performed using a publicly known method arbitrarily. Water absorption support of this can be carried out, it can dry and calcinate the solution containing the salt and/or complex salt of rhodium, for example, nitric acid rhodium solution, and can be performed. The holding amounts of rhodium to a metallic oxide particle may be 0.01 to 5 mass %, especially 0.1 to 2 mass % to a metallic oxide particle.

[0056]

Hereafter, although this invention is further explained based on an example, this invention is not limited to these.

[Example]

[0057]

The pH meter was used and measurement of pH of the sol in the following experiments was performed by immersing a pH meter electrode in sol directly.

[0058]

[Example 1]

The central part includes comparatively many Seria, and an outer skin part obtains the metallic oxide particle ($\text{CeO}_2\text{:ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3=45:52:3$ (mole ratio)) containing comparatively many zirconia, and rhodium is supported with this example to this.

[0059]

alkali stabilization ceria – sol (isoelectric point pH3.5), acid stabilized zirconia sol (isoelectric point pH8.5), and yttria – sol is mixed so that it may become the above-mentioned mole ratio, mixed sol was made into acidity and Seria was made to condense by it Then, agitating, the ammonia (NH_3) solution of 5M was dropped, pH was set to 11, and zirconia was made to condense. The dry matter obtained by drying this solution over 24 hours at 120 °C was calcinated over 5 hours at 700 °C, and the metallic oxide particle was obtained.

[0060]

Thus, make the obtained metallic oxide particle into weight, and 6 times as much distilled water was made to distribute it, and as rhodium became 0.5 % of the weight to the metallic oxide particle, it added the zirconium nitrate solution, and it agitated over 1 hour. Moisture was dried at 120 °C and it calcinated over 2 hours at 500 °C. The acquired catalyst was fabricated to the pellet type of 1 mm square, and it used for the quality assessment.

[0061]

[Example 2]

In this example, the catalyst was acquired like Example 1 except for having set the mole ratio of the ingredient of a metallic oxide particle to $\text{CeO}_2\text{:ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3=48:49:3$.

[0062]

[Example 3]

In this example, the catalyst was acquired like Example 1 except for having set the mole ratio of the ingredient of a metallic oxide particle to $\text{CeO}_2\text{:ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3=25:72:3$.

[0063]

[Example 4]

In this example, the catalyst was acquired like Example 1 except for having set the mole ratio of the ingredient of a metallic oxide particle to $\text{CeO}_2\text{:ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3=50:47:3$.

[0064]

[Example 5]

In this example, the catalyst was acquired like Example 1 except for having set the mole ratio of the ingredient of a metallic oxide particle to $\text{CeO}_2\text{:ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3=55:42:3$.

[0065]

[Example 6]

In this example, the catalyst was acquired like Example 1 except for having set the mole ratio of the ingredient of a metallic oxide particle to $\text{CeO}_2\text{:ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3=75:22:3$.

[0066]

[Comparative example 1]

In this comparative example, the catalyst was acquired like Example 1 except for having used the zirconia particle as a metallic oxide particle.

[0067]

[Comparative example 2]

In this comparative example, the catalyst was acquired like Example 1 except for having used Seria particles as a metallic oxide particle.

[0068]

[Comparative example 3]

The same metallic oxide particle ($\text{CeO}_2\text{:ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3=45:52:3$ (mole ratio)) as Example 1 is obtained, and platinum is supported with this comparative example to this.

[0069]

Make into weight the metallic oxide particle obtained like Example 1, and 6 times as much distilled water was made to distribute it, and as platinum became 0.5 % of the weight to the metallic oxide particle, it added the dinitrodiammine platinum solution, and it agitated over 1 hour. Moisture was dried at 120 more ** and it calcinated over 2 hours at 500 **. The acquired catalyst was fabricated to the pellet type of 1 mm square, and it used for the quality assessment.

[0070]

[Catalyst performance evaluation]

Rich gas and lean gas of the presentation of Table 1 were changed for every minute, and durability was performed over 5 hours at 1,000 **. Temperature up of these gases was carried out to the catalyst which performed durability, changing rich gas and lean gas of a presentation of Table 1 at 1 Hz, and the temperature (HC-T50) from which the purifying rate of HC (hydrocarbon) will be 50% was investigated. CO (2%) and O₂ (1%) were changed at intervals of 1 minute, and OSC ability (oxygen storage capacity) (O₂mmol / carrier - g) was computed from the CO₂ yield when circulating CO. Specific surface area (SSA) was measured using the BET one point method for BET method. The obtained result is shown in Table 2 and drawing 3 - 5.

[0071]

[Table 1]

表 1 : ガス組成

	N ₂ (%)	CO ₂ (%)	NO (ppm)	CO (%)	C ₃ H ₆ (ppmC)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)
リッチガス	バランス	10	2200	2. 80	2500	0. 27	0. 77	10
リーンガス	バランス	10	2200	0. 81	2500	0	1. 7	10

[0072]

[Table 2]

表 2：結果

	CeO ₂ 量 (mol %)	貴金属	SSA (m ² / g)	HC-T50 (°C)	OSC*
実施例 1	45	Rh (0.5wt %)	26	273	0.32
実施例 2	48	"	24	275	0.32
実施例 3	25	"	27	283	0.02
実施例 4	50	"	24	301	0.28
実施例 5	55	"	24	304	0.28
実施例 6	75	"	12	348	0.06
比較例 1	0	"	28	281	0.00
比較例 2	100	"	9	354	0.05
比較例 3	45	Pt (0.5wt %)	26	350	0.30

* O S C 単位：O₂ mmol / 担体 - g

[0073]

The catalyst of Examples 1-6 is maintaining comparatively large surface area, providing OSC ability so that clearly from Table 2, drawing 3, and 4. In these Examples 1-6, Examples 1 and 2 whose Seria content is 45-mol% and 48-mol%, respectively have combined large OSC ability and large surface area, and it shows HC-T50 low temperature, i.e., the outstanding low temperature catalyst activity, especially (drawing 5).

[0074]

The comparative example 3 (with a circle [white] shows drawing 3 - 5) is the exhaust gas cleaning catalyst which made the same metallic oxide particle as Example 1 which shows HC-T50 best temperature in Examples 1-6 support platinum as mentioned above. Examples 1-6 of this invention all show HC-T50 temperature lower than this comparative example 3. This shows that it is dramatically useful to make the metallic oxide particle which has the central part including comparatively many Seria and an outer skin part containing comparatively many zirconia support rhodium.

[Brief Description of the Drawings]

[0075]

[Drawing 1]It is a sectional view showing one mode of the metallic oxide particle of this invention.

[Drawing 2]It is a sectional view showing the metallic oxide particle of other modes of this invention.

[Drawing 3]It is a figure showing the relation of the OSC ability of the CeO₂ content of the catalyst of an example and a comparative example, and a carrier.

[Drawing 4]It is a figure showing the relation of the specific surface area of the CeO₂ content of the catalyst of an example and a comparative example, and a carrier.

[Drawing 5]It is a figure showing the relation between the CeO₂ content of the catalyst of an example and a comparative example, and HC-T50 temperature.

[Description of Notations]

[0076]

- 1 – Central part
- 1a – Primary particles which constitute the central part
- 2 – Outer skin part

2a – Primary particles which constitute an outer skin part

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[0075]

[Drawing 1]It is a sectional view showing one mode of the metallic oxide particle of this invention.

[Drawing 2]It is a sectional view showing the metallic oxide particle of other modes of this invention.

[Drawing 3]It is a figure showing the relation of the OSC ability of the CeO₂ content of the catalyst of an example and a comparative example, and a carrier.

[Drawing 4]It is a figure showing the relation of the specific surface area of the CeO₂ content of the catalyst of an example and a comparative example, and a carrier.

[Drawing 5]It is a figure showing the relation between the CeO₂ content of the catalyst of an example and a comparative example, and HC-T50 temperature.

[Translation done.]

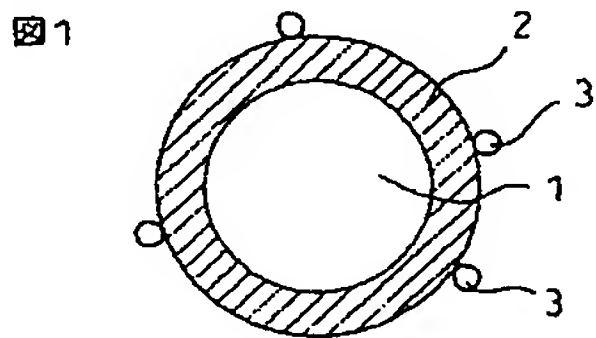
* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

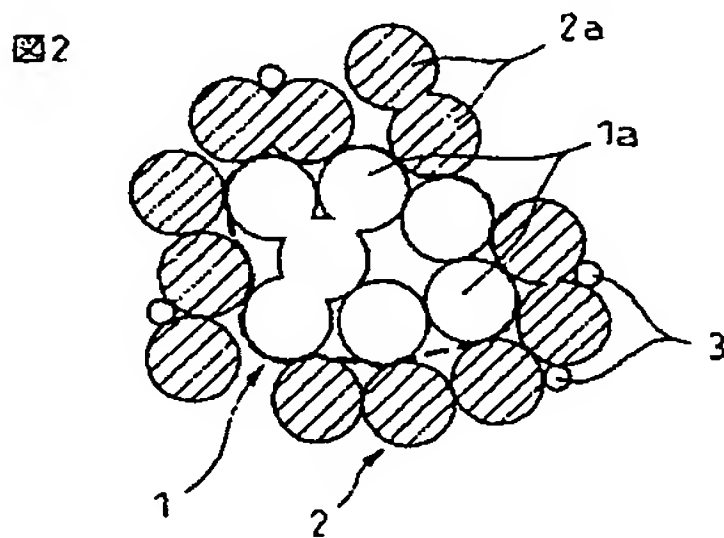
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

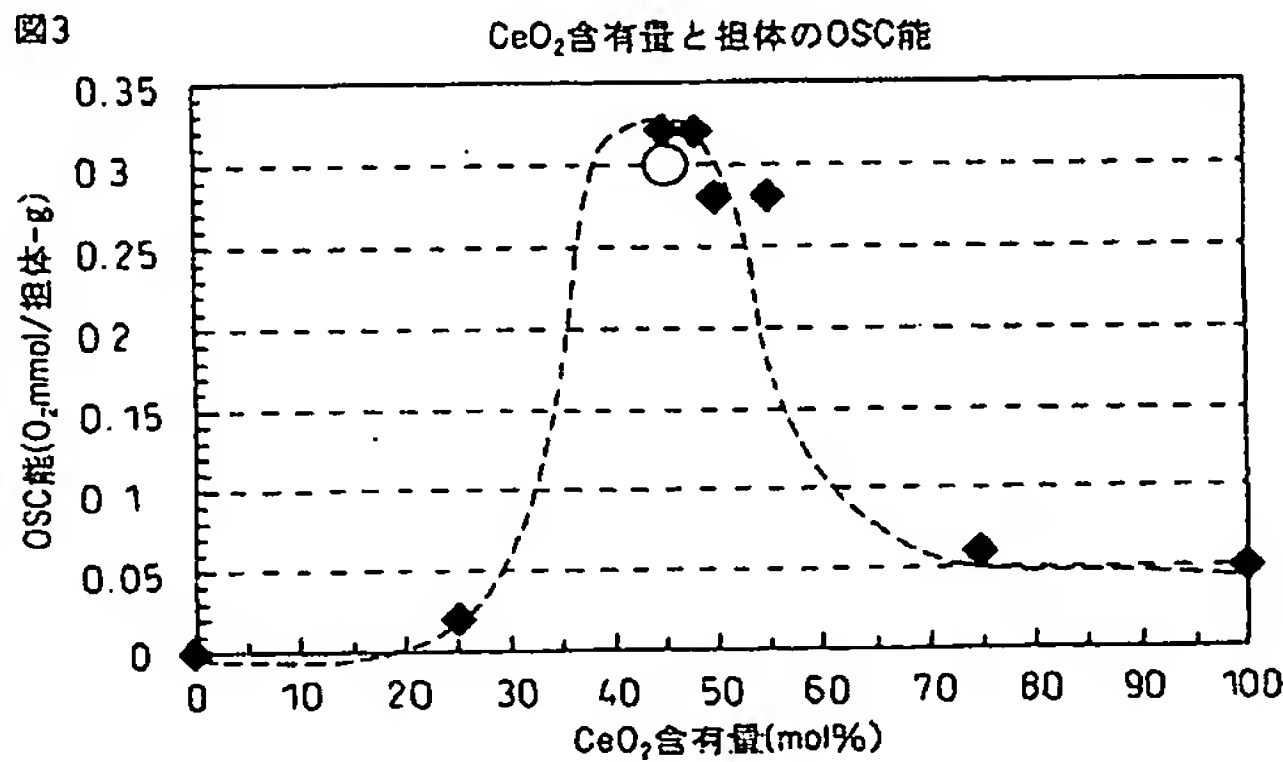
[Drawing 1]



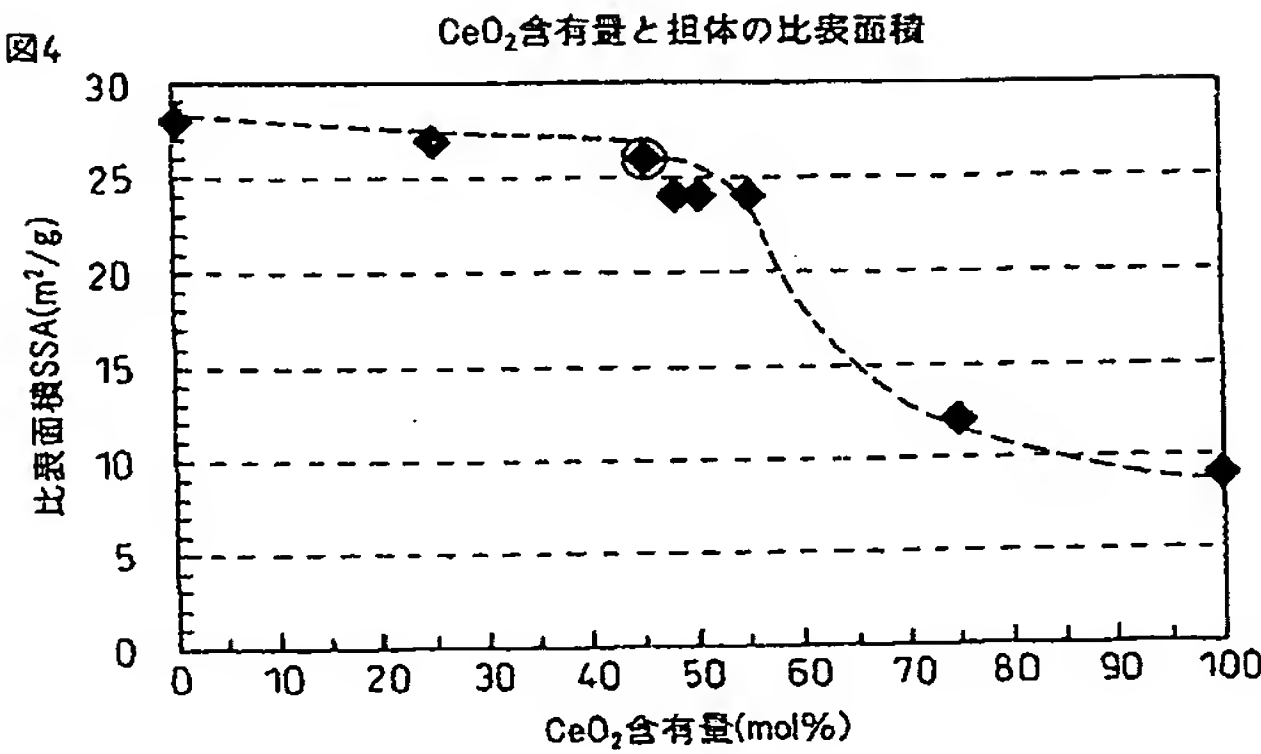
[Drawing 2]



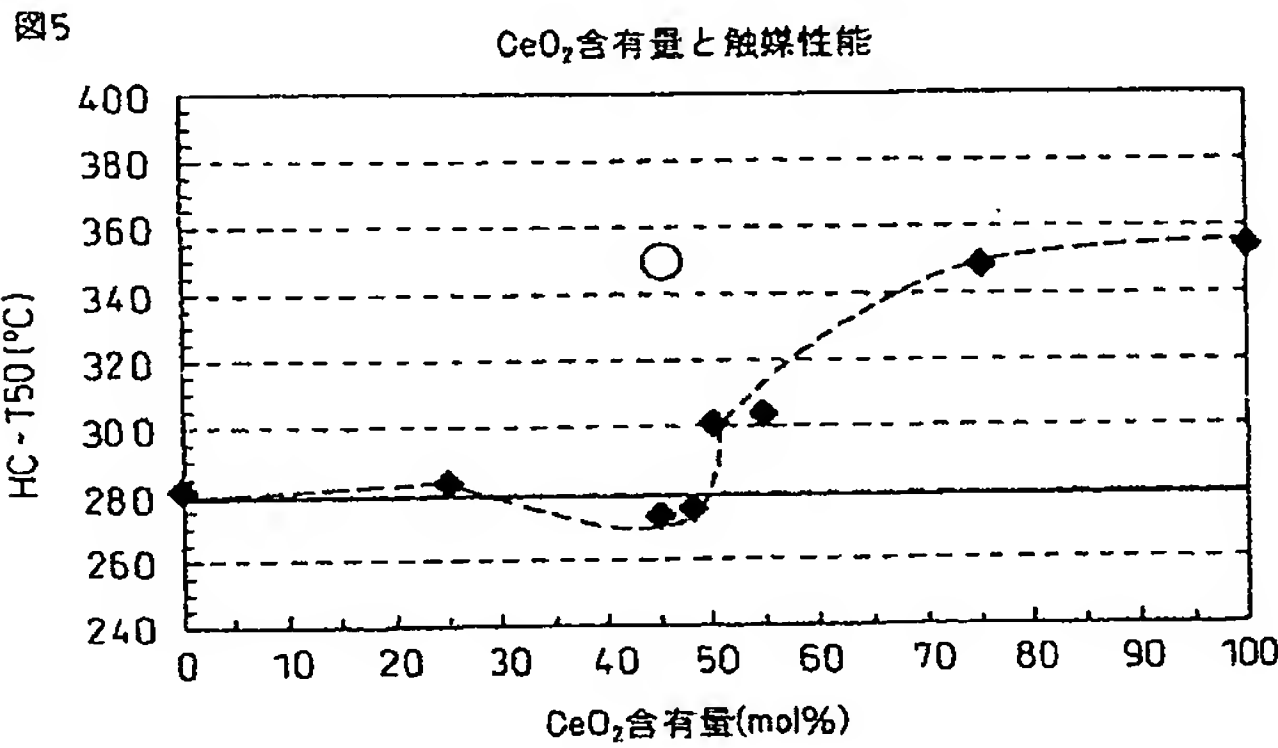
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-313028

(P2005-313028A)

(43) 公開日 平成17年11月10日(2005. 11. 10)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

B O 1 J 23/63

B O 1 J 23/56

3 O 1 A

3 G O 9 1

B O 1 D 53/94

B O 1 J 37/03

Z A B Z

4 D O 4 8

B O 1 J 37/03

F O 1 N 3/10

A

4 G O 6 9

F O 1 N 3/10

F O 1 N 3/10

Z

4 G 1 6 9

B O 1 D 53/36

1 O 4 A

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2004-131612 (P2004-131612)

(22) 出願日

平成16年4月27日 (2004. 4. 27)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(74) 代理人 100099759

弁理士 青木 篤

(74) 代理人 100092624

弁理士 鶴田 準一

(74) 代理人 100102819

弁理士 島田 哲郎

(74) 代理人 100123593

弁理士 関根 宣夫

(74) 代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化触媒及びその製造方法

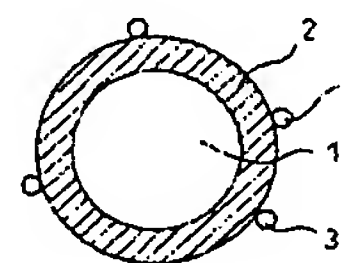
(57) 【要約】

【課題】 排ガス浄化触媒及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 金属酸化物粒子にロジウム3が担持されてなる排ガス浄化触媒であって、金属酸化物粒子がセリアを比較的多く含む中心部1とジルコニアを比較的多く含む外皮部2とからなる排ガス浄化触媒及びその製造方法とする。

【選択図】 図1

図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属酸化物粒子にロジウムが担持されてなる排ガス浄化触媒であって、前記金属酸化物粒子がセリアを比較的多く含む中心部とジルコニアを比較的多く含む外皮部とを有する、排ガス浄化触媒。

【請求項2】

前記中心部と前記外皮部とがそれぞれ複数の一次粒子からなる、請求項1に記載の排ガス浄化触媒。

【請求項3】

前記金属酸化物粒子中のセリウムとジルコニウムの全モル数に基づいて、セリウムのモル分率が35m o 1 %～50m o 1 %である、請求項1又は2に記載の排ガス浄化触媒。

【請求項4】

前記金属酸化物粒子中の金属の全モル数に基づいて、セリウムとジルコニウムのモル分率が合計で少なくとも85m o 1 %である、請求項1～3のいずれかに記載の排ガス浄化触媒。

【請求項5】

前記金属酸化物粒子が10 μ m未満の平均粒子径を有する、請求項1～4のいずれかに記載の排ガス浄化触媒。

【請求項6】

セリアを比較的多く含む前記中心部に、アルカリ土類金属及び希土類からなる群より選択される少なくとも1種の元素が添加されている、請求項1～5のいずれかに記載の排ガス浄化触媒。

【請求項7】

ジルコニアを比較的多く含む前記外皮部に、アルカリ土類金属及び希土類からなる群より選択される少なくとも1種の元素が添加されている、請求項1～6のいずれかに記載の排ガス浄化触媒。

【請求項8】

それぞれ異なる等電点を有するセリアのコロイド粒子とジルコニアのコロイド粒子とを少なくとも含有するゾルを提供し、

前記ゾルのpHを、前記ジルコニアのコロイド粒子の等電点よりも前記セリアのコロイド粒子の等電点に近づけて、前記セリアのコロイド粒子を凝集させ、

前記ゾルのpHを、前記セリアのコロイド粒子の等電点よりも前記ジルコニアのコロイド粒子の等電点に近づけて、凝集した前記セリアのコロイド粒子の周囲に、前記ジルコニアのコロイド粒子を凝集させ、

得られた凝集物を乾燥及び焼成して、セリアを比較的多く含む中心部とジルコニアを比較的多く含む外皮部とを有する金属酸化物粒子を得、そして

得られた前記金属酸化物粒子にロジウムを担持させること、を含む、排ガス浄化触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、排ガス浄化触媒及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車エンジン等の内燃機関からの排ガス中には、窒素酸化物(NO_x)、一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)等が含まれるが、これらの物質は、 CO 及び HC を酸化すると同時に、 NO_x を還元できる排ガス浄化触媒によって除去できる。排ガス浄化触媒の代表的なものとしては、白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)等の貴金属を γ -アルミナ等の多孔質金属酸化物担体に担持させた三元触媒などが知られている。

【0003】

この金属酸化物担体は様々な材料で作ることができるが、従来は高表面積を得るためにアルミナ (Al_2O_3) を使用することが一般的であった。しかしながら近年では、担体の化学的性質を利用して排ガスの浄化を促進するために、セリア (CeO_2)、ジルコニア (ZrO_2)、チタン (TiO_2) などの様々な他の材料を、アルミナと組み合わせる又は組み合わせないで、使用することも提案されている。

【0004】

例えば、排ガス中の酸素濃度の変動を吸収して三元触媒の排ガス浄化能力を高めるために、排ガス中の酸素濃度が高いときに酸素を吸蔵し、排ガス中の酸素濃度が低いときに酸素を放出する酸素吸蔵能 (OSC 能) を有する材料を、排ガス浄化触媒のための担体として用いることが行われている。OSC 能を有する材料として代表的なものはセリアである。

【0005】

三元触媒の作用によって CO 及び HC の酸化と、 NO_x の還元とが効率的に進行するためには、内燃機関の空燃比が理論空燃比 (ストイキ) であることが必要であるので、排ガス中の酸素濃度の変動を吸収して理論空燃比付近の酸素濃度を維持することは、三元触媒が排ガス浄化能力を発揮するために好ましい。更に近年の研究によれば、セリアは OSC 能を有するだけでなく、その上に担持される貴金属、特に白金との親和性が強いために、この貴金属の粒成長 (シンタリング) を抑制できることが見出されている。

【0006】

このように、セリアは排ガス浄化触媒での使用に関して好ましい性質を有するが、この用途において必要とされる耐熱性を有さないことがある。従ってセリア及びジルコニアを固溶体化して耐熱性を高める方法が開発されている。

【0007】

例えば特許文献 1 では、セリアを主成分とする中心部とジルコニアを主成分とする外皮部より構成される担体に貴金属を担持させた排ガス浄化触媒が開示されている。この特許文献 1 の排ガス浄化触媒によれば、中心部のセリア及び中心部と外皮部との界面のセリア-ジルコニア固溶体によって OSC 能を提供し、外皮部のジルコニアによって耐熱性を提供できるとしている。

【0008】

また、触媒担体粒子としてのジルコニアの使用は従来から知られており、特にジルコニア粒子にロジウムを担持させると、アルミナ粒子にロジウムを担持させる場合と比較して、水蒸気改質によって水素を生成する能力が大きくなることが知られている (例えば特許文献 2)。

【0009】

【特許文献1】特開2003-277060号公報

【特許文献2】特開2002-346386号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明ではセリアによる OSC 能とジルコニアによる耐熱性とを良好に組み合わせしており、更にセリアの存在に関わらず、ロジウムとジルコニアとの組み合わせの作用によって触媒としての機能が良好な排ガス浄化触媒を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の排ガス浄化触媒は、金属酸化物粒子にロジウムが担持されてなる排ガス浄化触媒であって、金属酸化物粒子がセリアを比較的多く含む中心部とジルコニアを比較的多く含む外皮部とを有し、特に中心部と外皮部とがそれぞれ複数の一次粒子からなる。

【0012】

本発明の排ガス浄化触媒によれば、セリアを比較的多く含む中心部とジルコニアを比較的多く含む外皮部とを有する金属酸化物粒子によって、中心部のセリアによる OSC 能と

、外皮部のジルコニアによる高耐熱性とを達成できる。また、外皮部のジルコニアとそこに担持されたロジウムとの組み合わせによって、優れた触媒作用を達成できる。

【0013】

尚、中心部と外皮部が含む金属酸化物に関して使用される表現「比較的多く含む」は、中心部と外皮部のそれぞれにおける金属の全モル数に基づくモル分率に関して使用している。従って例えば「セリアを比較的多く含む中心部」は、中心部におけるセリアを構成するセリウム(Ce)のモル分率が、外皮部におけるセリウムのモル分率よりも高いことを意味している。

【0014】

本発明の排ガス浄化触媒の1つの態様では、金属酸化物粒子中のセリウムとジルコニウムの全モル数に基づいて、セリウムのモル分率が35mol%~50mol%、特に45mol%~48mol%である。

【0015】

また本発明の排ガス浄化触媒の他の1つの態様では、金属酸化物粒子中の金属の全モル数に基づいて、セリウムとジルコニウムのモル分率が合計で少なくとも85mol%、特に少なくとも90mol%、より特に少なくとも95mol%であってよい

【0016】

これらによれば、中心部のセリアによるOSC能と、外皮部のジルコニアによる高耐熱性とを良好に達成できる。

【0017】

また本発明の排ガス浄化触媒の他の1つの態様では、金属酸化物粒子が10 μ m未満、5 μ m未満、1 μ m未満、500nm未満、200nm未満、100nm未満、又は50nm未満の平均粒子径を有する。

【0018】

また本発明の排ガス浄化触媒の他の1つの態様では、セリアを比較的多く含む中心部に、アルカリ土類金属及び希土類からなる群より選択される少なくとも1種の元素、特にイットリウムが添加されている。

【0019】

これによれば、セリアを比較的多く含む中心部の耐熱性の向上及びOSC能の改良を達成できる。

【0020】

また本発明の排ガス浄化触媒の他の1つの態様では、ジルコニアを比較的多く含む外皮部に、アルカリ土類金属及び希土類からなる群より選択される少なくとも1種の元素、特にイットリウムが添加されている。

【0021】

これによれば、外皮部の酸素伝導性が改良され、中心部のセリアによるOSC能を良好に活用できる。またこれによれば、外皮部の耐熱性が改良される。

【0022】

本発明の排ガス浄化触媒の製造方法は、それぞれ異なる等電点を有するセリアのコロイド粒子とジルコニアのコロイド粒子とを少なくとも含有するゾルを提供し；ゾルのpHを、ジルコニアのコロイド粒子の等電点よりもセリアのコロイド粒子の等電点に近づけて、セリアのコロイド粒子を凝集させ；ゾルのpHを、セリアのコロイド粒子の等電点よりもジルコニアのコロイド粒子の等電点に近づけて、凝集したセリアのコロイド粒子の周囲に、ジルコニアのコロイド粒子を凝集させ、そして；得られた凝集物を乾燥及び焼成して、セリアを比較的多く含む中心部とジルコニアを比較的多く含む外皮部とを有する金属酸化物粒子を得；得られた金属酸化物粒子にロジウムを担持させることを含む。

【0023】

本発明の方法によれば、金属酸化物粒子にロジウムが担持されてなる排ガス浄化触媒であって、金属酸化物粒子がセリアを比較的多く含む中心部とジルコニアを比較的多く含む外皮部とを有し、中心部と外皮部とがそれぞれ複数の一次粒子からなる排ガス浄化触媒を

得ることができる。

【0024】

ここで得られる金属酸化物粒子は、比較的小さい粒径、例えば $10\mu\text{m}$ 未満、 $5\mu\text{m}$ 未満、 $1\mu\text{m}$ 未満、 500nm 未満、 200nm 未満、 100nm 未満、又は 50nm 未満の平均粒子径を有することができる。例えば実際に原料として用いたゾルが 5nm 程度の平均粒子径を有する場合、本発明の方法によって合成された金属酸化物粒子の平均粒子径は 50nm 以下にできる。このような比較的小さい粒径は比較的薄い外皮部を伴うので、外皮部の存在にも関わらず、中心部のセリアによる良好なOSC能を利用するのに有益である。

【0025】

ここで、用語「コロイド粒子」は、液体、特に水に分散している金属酸化物又は酸素に結合した金属を有する粒子であって、分散媒を除去し、焼成することによって金属酸化物を生成するものを意味している。この「コロイド粒子」は、一般には $1\sim 1000\text{nm}$ 、特に $1\sim 500\text{nm}$ の直径を有するものとして理解され、例えば 100nm 未満又は 50nm 未満の直径を有するものを入手できる。

【0026】

またここで、用語「ゾル」は、コロイド粒子を液体である分散媒に分散させてなる分散系を意味し、コロイド溶液として言及されることもある。ゾルに含まれる分散媒は、水であることが一般的であるが、必要に応じてアルコール、アセチルアセトン等の有機分散媒を含むこともできる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

本発明について図1及び2を用いて説明する。ここで図1及び2は、それぞれ本発明の金属酸化物粒子の断面図である。

【0028】

この図1で示されるように、本発明の排ガス浄化触媒は、セリアを比較的多く含む中心部1と、ジルコニアを比較的多く含む外皮部2とを有し、この外皮部2にロジウム3が担持されてなる。ここで、中心部1と外皮部2は、図2で示すように、それぞれ複数の一次粒子(1a、2a)からなっているもよい。

【0029】

この金属酸化物粒子は、例えば $10\mu\text{m}$ 未満、 $5\mu\text{m}$ 未満、 $1\mu\text{m}$ 未満、 500nm 未満、 200nm 未満、 100nm 未満、又は 50nm 未満の平均粒子径を有することができる。

【0030】

中心部1と外皮部2との境界は必ずしも明確なものではなく、組成が徐々に変化している部分として現れていてもよい。また、中心部1と外皮部2との境界部がセリアとジルコニアとの混合物、特に固溶体であってもよい。尚、図1では外皮部2が連続であるように示されているが、これは図2に示すように不連続であってもよい。

【0031】

中心部と外皮部とがそれぞれ複数の一次粒子からなっている場合、これらの一次粒子は、本発明の金属酸化物粒子をゾルから形成する場合にはそのゾル中のコロイド粒子に対応するものであり、それぞれの一次粒子の間に明確な境界を有することも有さないこともある。

【0032】

本発明の金属酸化物粒子の外皮部又は中心部は、セリウム(Ce)及びジルコニウム(Zr)以外の金属、例えばアルカリ土類金属及び希土類元素からなる群より選択される金属、特にイットリウム(Y)を含むことができる。これらのアルカリ土類金属及び希土類元素、特にイットリウムを含む金属酸化物は、ジルコニア、セリア及び／又はセリアージルコニア固溶体に優れた耐熱性を提供する傾向がある。

【0033】

本発明の排ガス浄化触媒は、それ自体を成形して用いるだけでなく、モノリス担体、例えばセラミックハニカムにコートして用いることもできる。

【0034】

本発明の排ガス浄化触媒は任意の方法で製造できるが、特に本発明の方法によって製造できる。

【0035】

以下ではこの本発明の方法の各工程について説明する。

【0036】

〔混合ゾルの提供〕

この本発明の方法では、始めに、それぞれ異なる等電点を有するセリアのコロイド粒子とジルコニアのコロイド粒子とを少なくとも含有するゾルを提供する。

【0037】

具体的なゾルとしては、金属のアルコキシド、アセチルアセトナート、酢酸塩、及び硝酸塩などを加水分解及び縮合して得られた物質を挙げることができる。またジルコニアゾル及びセリアゾルのようなゾルは、公知の材料であり、市販されているものを入手することもできる。

【0038】

一般に販売されている金属酸化物のゾルは、含有されるコロイド粒子の等電点と離れたpHを有し、それによって含有されるコロイド粒子が互いに静電的に反発して凝集を防ぐようにされている。すなわち等電点がアルカリ側にあるコロイド粒子を含有するゾルでは、ゾルを酸性にすることによって安定化している（酸性安定化ゾル）。また等電点が酸性側にあるコロイド粒子を含有するゾルでは、ゾルをアルカリ性にすることによって安定化している（アルカリ安定化ゾル）。

【0039】

ここでこのコロイド粒子の等電点は粒子を構成する酸化物のような材料自体によって限定されるものではなく、コロイド粒子の表面改質、特に有機化合物によるコロイド粒子の表面改質によって任意に設定できるものである。従って本発明の方法で用いるセリア及びジルコニアのコロイド粒子は、本発明の方法のために適切なpHを有するように任意に選択できる。従って例えば、これらのコロイド粒子の等電点のpHが、3以上、特に4以上、より特に5以上離れているように選択できる。

【0040】

本発明の方法の実施に関して必要なコロイド粒子の等電点は、任意の方法によって得ることができるが、例えば電気泳動光散乱法で測定できる。

【0041】

本発明の方法で使用できる少なくとも2種類のコロイド粒子を含有するゾルは、任意の方法で得ることができるが、特に異なるゾルを混合することによって得ることができる。またこれらのコロイド粒子の混合比は、所望とされる金属酸化物粒子の性質に依存して任意に決定できる。

【0042】

本発明の方法において、金属酸化物粒子に含ませることが好ましいアルカリ土類金属及び希土類のような元素は、コロイド粒子としてだけではなく、金属塩、例えば硝酸塩としても、ゾルに含有させることができる。

【0043】

〔第1のコロイド粒子の凝集〕

この本発明の方法では、次に、ゾルのpHを、ジルコニアのコロイド粒子の等電点よりもセリアのコロイド粒子の等電点に近づけて、セリアのコロイド粒子を凝集させる。

【0044】

上述のように、一般に販売されている金属酸化物のゾルは、含有されるコロイド粒子の等電点と離れたpHを有し、それによってコロイド粒子が互いに静電的に反発して凝集を防ぐようにされている。

【0045】

従って本発明の方法でのように、セリアのコロイド粒子とジルコニアのコロイド粒子とを含有するゾルにおいて、ゾルのpHをセリアのコロイド粒子の等電点付近まで、例えば等電点 ± 1.0 、より特に等電点 ± 0.5 の範囲内にまで変動させると、このセリアのコロイド粒子のゼータ電位が小さくなって粒子間の電気的な反発が小さくなり、それによってセリアのコロイド粒子の凝集が促進される。ここではゾルのpHが、ジルコニアのコロイド粒子の等電点からは比較的離れているので、ジルコニアのコロイド粒子は比較的大きいゼータ電位を有し、従ってジルコニアのコロイド粒子の凝集は抑制されている。

【0046】

尚、コロイド粒子を凝集させるときに、凝集させようとするコロイド粒子の等電点を通過するようにゾルのpHを変動させると、ゾルのpHがこの等電点を通過するときこのコロイド粒子のゼータ電位がゼロになり、従ってこのコロイド粒子の凝集をより確実に行うことができる。

【0047】

ゾルのpHの調節は、任意の酸又はアルカリを添加することによって行うことができる。例えば、酸としては鉍酸、例えば硝酸、塩酸等を用いることができ、アルカリとしては、アンモニア水、水酸化ナトリウム等を用いることができる。またゾルのpHの調節は、単に複数種のゾルを混合することによって達成することもできる。

【0048】

このゾルのpHの調節は、pHメーターでゾルのpHを測定しながら、酸又はアルカリをゾルに添加して達成できる。またこれは、予めサンプリングしたゾルを用いてpH調節に必要な酸又はアルカリの量を測定し、それに基づいてゾル全体のために必要とされる酸又はアルカリの量を決定し、ゾル全体に添加することによっても達成できる。

【0049】

〔第2のコロイド粒子の凝集〕

この本発明の方法では、また次に、ゾルのpHを、セリアのコロイド粒子の等電点よりもジルコニアのコロイド粒子の等電点に近づけて、凝集したセリアのコロイド粒子の周囲に、ジルコニアのコロイド粒子を凝集させる。

【0050】

このように、凝集したセリアのコロイド粒子を含有するゾルのpHを、ジルコニアのコロイド粒子の等電点付近まで変動させると、今度はジルコニアのコロイド粒子のゼータ電位が小さくなって粒子間の電気的な反発が小さくなり、それによってジルコニアのコロイド粒子の凝集が促進される。ここではゾルのpHが、セリアのコロイド粒子の等電点からは比較的離れているので、セリアのコロイド粒子の凝集が抑制されて、セリアのコロイド粒子の周囲にジルコニアのコロイド粒子が堆積する。

【0051】

尚、ゾルのpHの調節については上記セリアの凝集の場合と同様である。

【0052】

〔凝集物の乾燥及び焼成〕

このようにして得られる凝集体を乾燥及び焼成することによって、セリアを比較的多く含む中心部とジルコニアを比較的多く含む外皮部とを有し、且つ中心部と外皮部とがそれぞれ複数の一次粒子からなる金属酸化物粒子を得ることができる。

【0053】

ゾルからの分散媒の除去及び乾燥は、任意の方法及び任意の温度で行うことができる。これは例えば、ゾルを120℃のオーブンに入れて達成できる。このようにしてゾルから分散媒を除去及び乾燥して得られた原料を焼成して、金属酸化物粒子を得ることができる。この焼成は、金属酸化物合成において一般的に用いられる温度、例えば500～1100℃の温度で行うことができる。

【0054】

〔ロジウムの担持〕

この本発明の方法では、最後に、得られた金属酸化物粒子にロジウムを担持させる。

【0055】

金属酸化物粒子へのロジウムの担持は、公知の方法を任意に使用して行うことができる。これは、ロジウムの塩及び／又は錯塩を含有する溶液、例えば硝酸ロジウム水溶液を吸水担持し、乾燥及び焼成して行うことができる。金属酸化物粒子へのロジウムの担持量は、金属酸化物粒子に対して0.01～5質量%、特に0.1～2質量%であってよい。

【0056】

以下、本発明を実施例に基づき更に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例】

【0057】

以下の実験におけるゾルのpHの測定は、pHメーターを使用し、pHメーター電極をゾルに直接に浸漬して行った。

【0058】

〔実施例1〕

この実施例では、中心部がセリアを比較的多く含み、且つ外皮部がジルコニアを比較的多く含む金属酸化物粒子($\text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3 = 45 : 52 : 3$ (モル比))を得て、これにロジウムを担持する。

【0059】

アルカリ安定化セリアゾル(等電点pH3.5)、酸性安定化ジルコニアゾル(等電点pH8.5)、イットリアゾルを上記モル比になるように混合し、それによって混合ゾルを酸性にしてセリアを凝集させた。その後、攪拌を行いながら、5Mのアンモニア(NH_3)水溶液を滴下してpHを11にし、ジルコニアを凝集させた。この溶液を120℃で24時間にわたって乾燥し、得られた乾燥物を700℃で5時間にわたって焼成して、金属酸化物粒子を得た。

【0060】

このようにして得た金属酸化物粒子を、重量にして6倍の蒸留水に分散させ、ロジウムが金属酸化物粒子に対して0.5重量%となるようにして、硝酸ジルコニウム溶液を添加し、1時間にわたって攪拌した。更に120℃で水分を乾燥し、500℃で2時間にわたって焼成した。得られた触媒を1mm角のペレット状に成形して性能評価に用いた。

【0061】

〔実施例2〕

この実施例では、金属酸化物粒子の成分のモル比を $\text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3 = 48 : 49 : 3$ としたことを除いて、実施例1と同様にして触媒を得た。

【0062】

〔実施例3〕

この実施例では、金属酸化物粒子の成分のモル比を $\text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3 = 25 : 72 : 3$ としたことを除いて、実施例1と同様にして触媒を得た。

【0063】

〔実施例4〕

この実施例では、金属酸化物粒子の成分のモル比を $\text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3 = 50 : 47 : 3$ としたことを除いて、実施例1と同様にして触媒を得た。

【0064】

〔実施例5〕

この実施例では、金属酸化物粒子の成分のモル比を $\text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3 = 55 : 42 : 3$ としたことを除いて、実施例1と同様にして触媒を得た。

【0065】

〔実施例6〕

この実施例では、金属酸化物粒子の成分のモル比を $\text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3 = 75 : 22 : 3$ としたことを除いて、実施例1と同様にして触媒を得た。

【0066】

〔比較例1〕

この比較例では、金属酸化物粒子としてジルコニア粒子を使用したことを除いて、実施例1と同様にして触媒を得た。

【0067】

〔比較例2〕

この比較例では、金属酸化物粒子としてセリア粒子を使用したことを除いて、実施例1と同様にして触媒を得た。

【0068】

〔比較例3〕

この比較例では、実施例1と同じ金属酸化物粒子 ($\text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3 = 45 : 52 : 3$ (モル比)) を得て、これに白金を担持する。

【0069】

実施例1と同様にして得た金属酸化物粒子を、重量にして6倍の蒸留水に分散させ、白金が金属酸化物粒子に対して0.5重量%となるようにして、ジニトロジアンミン白金溶液を添加し、1時間にわたって攪拌した。更に120℃で水分を乾燥し、500℃で2時間にわたって焼成した。得られた触媒を1mm角のペレット状に成形して性能評価に用いた。

【0070】

〔触媒性能評価〕

表1の組成のリッチガス及びリーンガスを1分毎に切り替えて、1,000℃で5時間にわたって耐久を行った。耐久を行った触媒に対し、表1の組成のリッチガス及びリーンガスを1Hzで切り替えながらこれらのガスを昇温させて、HC (炭化水素) の浄化率が50%になる温度 (HC-T50) を調べた。またCO (2%) とO₂ (1%) とを1分間隔で切り替えて、COを流通させているときのCO₂発生量からOSC能 (酸素貯蔵能力) (O₂mmol/担体-g) を算出した。比表面積 (SSA) を、BET一点法を用いて測定した。得られた結果を表2及び図3～5に示している。

【0071】

【表1】

表1：ガス組成

	N ₂ (%)	CO ₂ (%)	NO (ppm)	CO (%)	C ₃ H ₆ (ppmC)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)
リッチガス	バランス	10	2200	2.80	2500	0.27	0.77	10
リーンガス	バランス	10	2200	0.81	2500	0	1.7	10

【0072】

【表2】

表 2 : 結果

	CeO ₂ 量 (mol %)	貴金属	SSA (m ² /g)	HC-T50 (°C)	OSC*
実施例 1	45	Rh (0.5wt %)	26	273	0.32
実施例 2	48	"	24	275	0.32
実施例 3	25	"	27	283	0.02
実施例 4	50	"	24	301	0.28
実施例 5	55	"	24	304	0.28
実施例 6	75	"	12	348	0.06
比較例 1	0	"	28	281	0.00
比較例 2	100	"	9	354	0.05
比較例 3	45	Pt (0.5wt %)	26	350	0.30

* OSC 単位 : O₂ mmol / 担体 - g

【0073】

表2と図3及び4から明らかなように、実施例1～6の触媒は、OSC能を提供しつつ、比較的大きい表面積を維持している。これら実施例1～6の中では、それぞれセリア含有率が45mol %及び48mol %の実施例1及び2が、大きいOSC能と大きい表面積とを組み合わせしており、それによって特に低いHC-T50温度、すなわち優れた低温触媒活性を示している（図5）。

【0074】

上述のように比較例3（図3～5においては白丸で示す）は、実施例1～6の中で最も良好なHC-T50温度を示す実施例1と同じ金属酸化物粒子に、白金を担持させた排ガス浄化触媒である。本発明の実施例1～6はいずれも、この比較例3よりも低いHC-T50温度を示している。これは、セリアを比較的多く含む中心部とジルコニアを比較的多く含む外皮部とを有する金属酸化物粒子にロジウムを担持させることが非常に有益であることを示している。

【図面の簡単な説明】

【0075】

【図1】本発明の金属酸化物粒子の1つの態様を表す断面図である。

【図2】本発明の他の態様の金属酸化物粒子を表す断面図である。

【図3】実施例及び比較例の触媒のCeO₂含有量と担体のOSC能の関係を示す図である。【図4】実施例及び比較例の触媒のCeO₂含有量と担体の比表面積の関係を示す図である。

【図5】実施例及び比較例の触媒のCeO₂含有量とHC-T50温度との関係を示す図である。

【符号の説明】

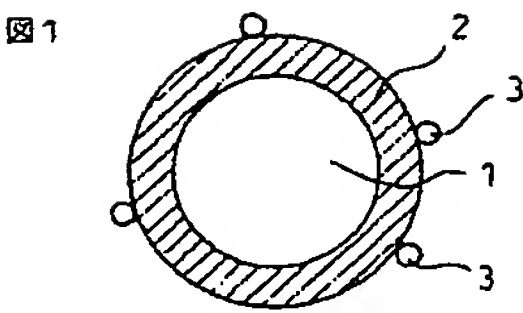
【0076】

1…中心部

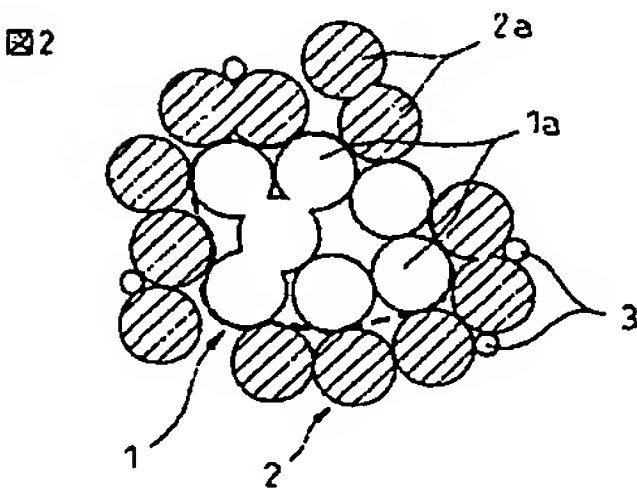
1a…中心部を構成する1次粒子

2…外皮部
2a…外皮部を構成する1次粒子

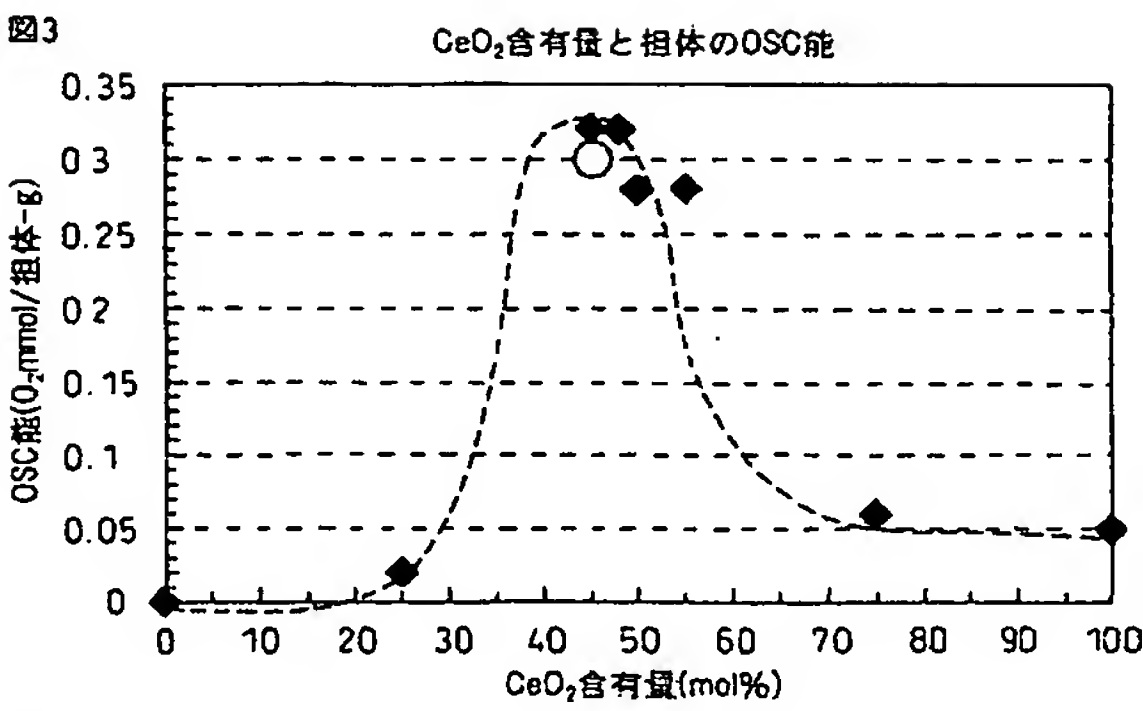
【図1】



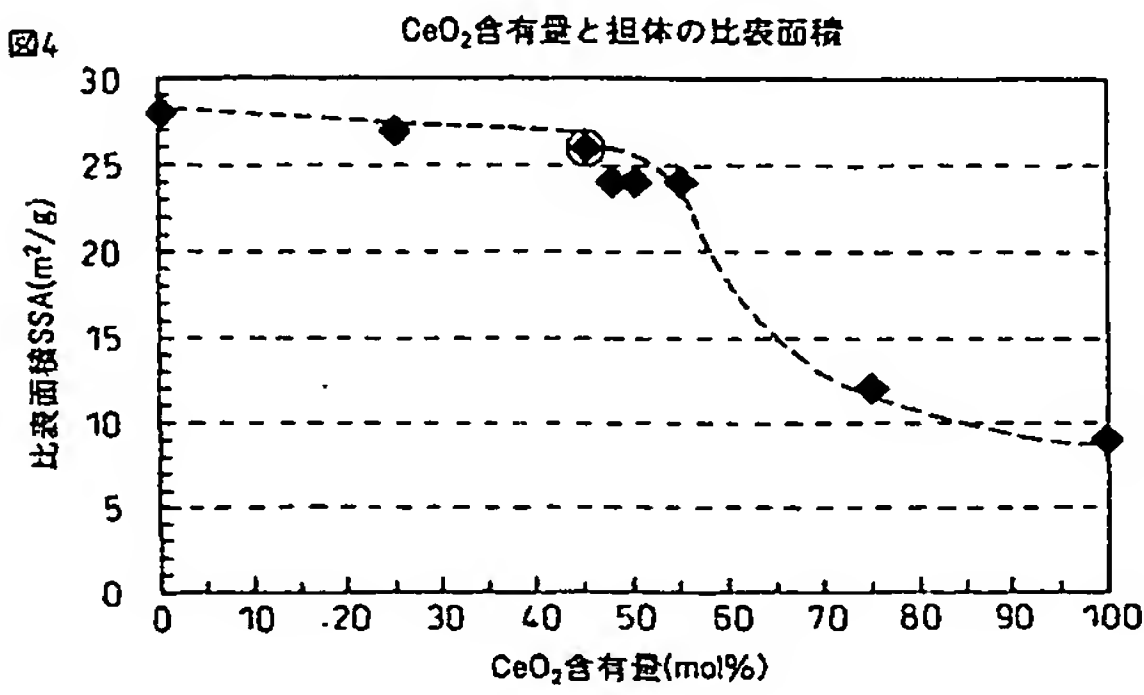
【図2】



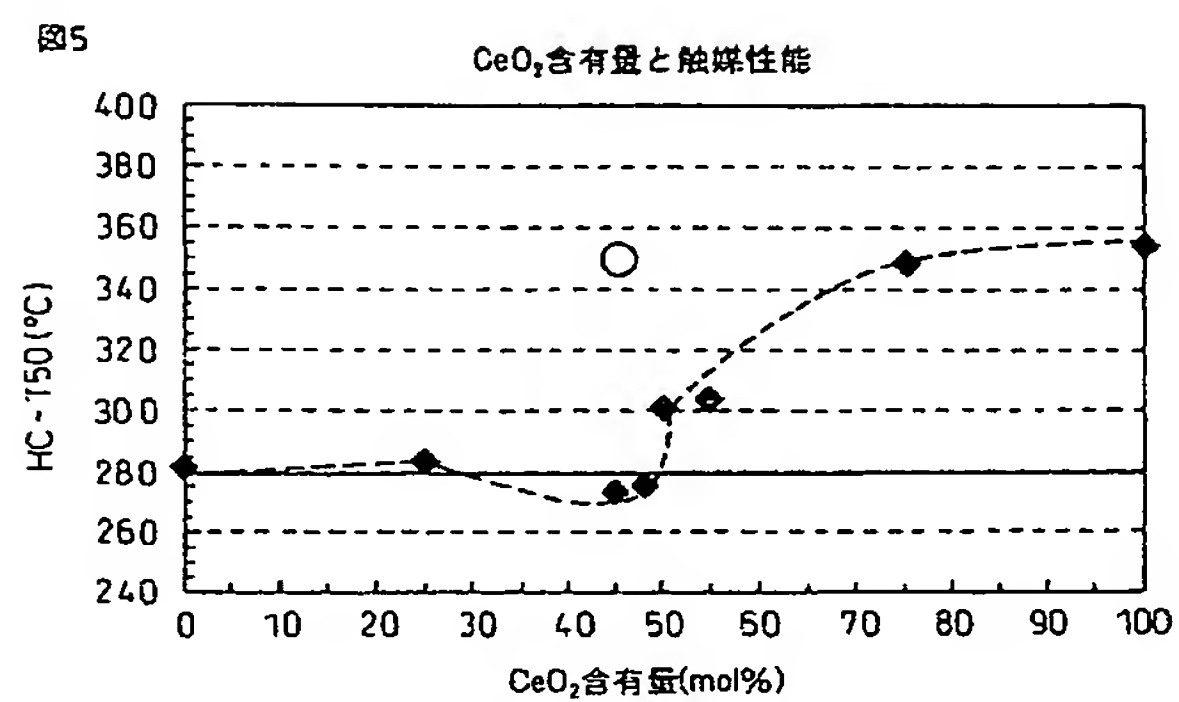
【図3】



【図4】



【図5】



(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

B 0 1 D 53/36 1 0 2 B

(72)発明者 三浦 真秀

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

Fターム(参考) 3G091 AA02 AB03 BA08 BA10 BA14 BA15 BA19 BA39 FB03 FC08
GA06 GB03W GB03X GB04W GB04X GB05W GB10W GB10X
4D048 AA06 AA13 AA18 AB05 AB07 BA01Y BA02Y BA08X BA15Y BA18X
BA19X BA33X BA41X BB01 BB16 BB17
4G069 AA03 AA08 BA05A BA05B BA37 BB04A BB04B BC08A BC38A BC40A
BC40B BC43A BC43B BC71A BC71B CA02 CA03 CA09 DA06 EA02Y
EB18X EB19 EC28 EC29 FA01 FB05 FB09 FB14 FB30 FB31
FC08 FC09
4G169 AA03 AA08 BA05A BA05B BA37 BB04A BB04B BC08A BC38A BC40A
BC40B BC43A BC43B BC71A BC71B CA02 CA03 CA09 DA06 EA02Y
EB18X EB19 EC28 EC29 FA01 FB05 FB09 FB14 FB30 FB31
FC08 FC09